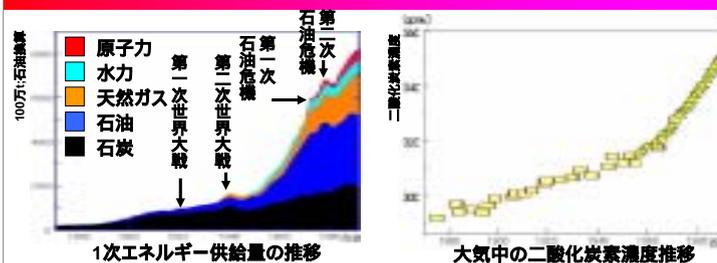


燃料電池の現状とこれからの動向

融合プロセス工学講座 M1
川原村 敏幸

では発表を始めます。

背景



エネルギー供給量は急激な上昇を見せている
二酸化炭素濃度もそれに伴った上昇を見せている

“地球環境が危ない！”

より高効率なエネルギー変換装置：**燃料電池**の開発

こちらの図はここ100年間の1次エネルギー供給量の推移を表しています。また、この図は大気中の二酸化炭素濃度の推移を示しています。

19世紀に興った産業革命以後、我々は日々絶えずエネルギーを消費しており、特に1950年以降は1次エネルギー供給量はさらに急激な上昇を見せています。二酸化炭素濃度もそれに伴った上昇を見せています。このように地球環境は大きく代わりつつあります。

そこで、二酸化炭素濃度低減のために、より高効率なエネルギー変換装置の開発が求められており、その一つに燃料電池があげられます。本レビューでは燃料電池の現状とこれからの動向について説明します。

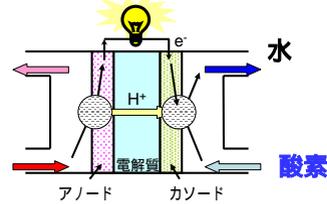
特色

燃料電池：水素と酸素から電気エネルギーを取り出す装置

基本的には

石油
石炭
天然ガス

燃料 → 改質 → 水素



発電効率がよく、そのためCO₂排出量抑制になり、地球環境にもよい
 部分負荷においても全負荷使用時並に高い発電効率が得られる
 燃料の多様化がはかれる
 モジュール構成であり発電効率が設備規模に影響されない
 携帯用から宇宙用、小規模から大規模発電まで、種々の用途に使用できる

燃料電池は、極めて有望な新しい発電システムである。

電池の特色をこちらに示します。

電池とは基本的に、石油、石炭、天然ガスなどの燃料を改質して得られる水素がアノードで電子を放出しながらプロトンとなり、電解質を透過しカソードで空気中の酸素と反応して水となることで電気エネルギーを取り出す装置です。

電池の特徴としては

発電効率がよく、そのためCO₂排出量抑制になり、地球環境にもよい

モジュール構成であり発電効率が設備規模に影響されない

部分負荷においても全負荷使用時並に高い発電効率が得られる

燃料の多様化がはかれる

携帯用から宇宙用、小規模から大規模発電まで、種々の用途に使用できるなどがあげられます。

そのため、燃料電池は極めて有望な新しい発電システムであるといえます。

歴史

- 1801年 : Sir H. Davy 燃料電池の原理が発見
- 1839年 : Sir W. Grove 水の電気分解の逆反応で発電できることを公開実験で証明

しかし様々な理由により注目を浴びなかった…、
電極材料、構造に関する技術不足、実用的な電流を取り出すことが不可能 etc

- 1世紀程の合間があって… -

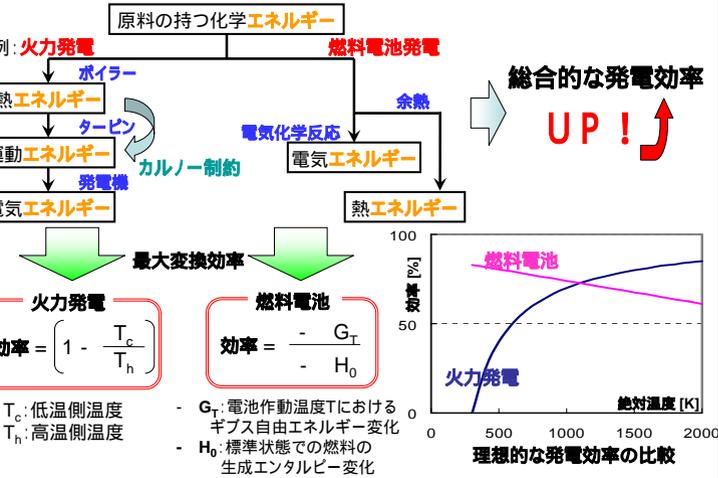
- 1932年 : F. T. Bacon 動力源としての研究を開始
- 1965年 : 固体高分子型燃料電池を搭載したジェミニ5号の打ち上げに成功
- 1966年 : アポロ計画でアルカリ型燃料電池を利用し月面着陸に成功
- 1974年 : 日本でも民生用として研究開始
- 2002年 : トヨタ、ホンダから燃料電池車が発売
- 2004年 : 家庭用燃料電池の市場導入の開始

こちらに燃料電池の歴史を示します。

燃料電池は19世紀初等に原理が発見、証明されたのですが残念なことに、当時は電極材料、構造などに関する技術が不足していたことや、実用的に使用できるほどの電流を取り出すことが不可能であったなどの理由により、あまり注目を浴びませんでした。

1世紀ほどの合間があって、1932年にイギリスのベーコン卿が動力源としての研究を開始され、いろいろな過程を経て、昨年末にはトヨタ、ホンダから燃料電池車が発売された。今年からは家庭用燃料電池の市場導入が開始される予定です。

発電効率の比較



では従来型の発電システムと燃料電池発電システムとの効率を比較してみましょう。

の発電システム、例えば火力発電では、熱エネルギーから運動エネルギーへの変換にカルノーサイクル制約を受けるためこのような変換効率になります。

燃料電池発電システムでは、燃料の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換します。

また、変換効率は標準状態における原料の反応エンタルピー変化に対する、電池作動温度Tにおけるギブス自由エネルギー変化の割合で定義できます。

次に、それぞれの理想的な発電効率を示したグラフを示します。火力発電では高温になるほど発電効率が良くなります。一方、燃料電池発電では低温では効率が良いが、高温ほど効率が低下していきます。

また、余熱を利用することによって、総合的な発電効率を上げることができるのです。

燃料電池の種類

燃料電池は使用される電解質によって分類することができる

燃料電池の種類	電解質	電解質の状態
固体高分子型燃料電池	固体高分子膜	固体
固体酸化物型燃料電池	固体酸化物	固体
リン酸型燃料電池	リン酸水溶液	液体
溶融炭酸塩型燃料電池	溶融炭酸塩	液体

液体 … 揮発・飛散 etcの危険性を伴う

将来的には

電解質が固体の燃料電池の方が重要視される

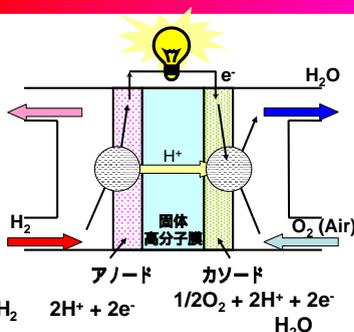
固体高分子型と固体酸化物型についてとりあげる

次に燃料電池の種類について説明します。

燃料電池の電解質には、固体高分子膜を用いるもの、リン酸水溶液を用いるもの、炭酸塩を用いるもの、固体酸化物を用いるものがありこれによってこちらの4種類に分けることができます。

ところで、電解質が液体であると、揮発したり、飛散したりなどの危険性を伴うことと、将来的には電解質が固体の燃料電池の方が重要視されるものと考えられます。その今回のレビューではこれらの燃料電池の中で電解質が固体である燃料電池、固体高分子型燃料電池と固体酸化物型燃料電池についてとりあげます。

固体高分子型燃料電池 (PEFC)



作動温度 : 70 ~ 100

- 長所 -
- 電極及び電解質の厚さが非常に薄い
 - 作動温度が比較的低い
 - 高出力密度である

- 短所 -
- 燃料に水素以外を用いる時は別途燃料改質器がある
 - 燃料中のCO濃度が増加すると電池性能が低下する

現在の開発状況

携帯機器用や自動車用電源などの移動体用電源や家庭用電源としての開発が主流

(は固体高分子型燃料電池です。)

高分子型燃料電池では燃料である水素がアノードで電子を放出しながらプロトンと固体高分子膜を透過しカソードで空気中の酸素と反応して水となることによって電を得ることができます。

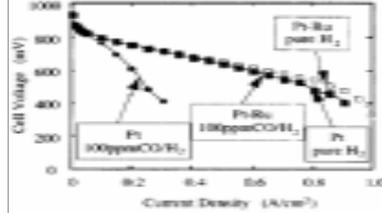
的な作動温度は70 ~ 100 で、長所としては・・・などがあり、逆に短所として・・・などがあります。

、このような特徴を有する固体高分子型燃料電池は、現在主に携帯機器用や、車用電源などの移動体用電源や、家庭用電源としての開発が主流となっています。

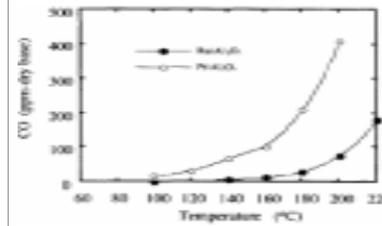
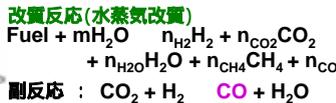
ではここで短所として一つであるCO含有率に対する解決策について取り上げたいと思います。

CO対策

解決策 電極のCOに対する耐性の強化



(S. Kawamatu et al) [11]
Ruも混合することで純水素の場合と同等の出力



(S. Aoyama et al)
Ru電極の方が副反応の抑制
Ptのみ < Ru混合Pt
他の金属との組み合わせにより耐性を高められる可能性

解決策の一つとして、電極の一酸化炭素に対する耐性の強化がかんがえられます。

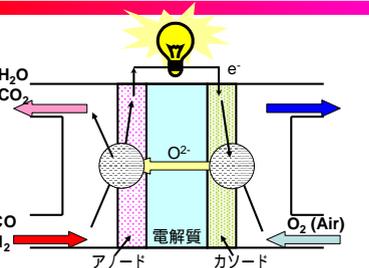
まずはこちらにKawamatuらの実験結果を示しました。横軸は電流密度、縦軸はセル電圧を示しています。電極に白金だけ用いた場合一酸化炭素を含んだ水素ガスでは出力が低下しますが、ルテニウムも混合することで、純水素の場合と同等の出力が得られるという結果が出ています。

次に、燃料改質反応の一つである水蒸気改質反応を示します。燃料改質時には水素の他、二酸化炭素、水、メタン、そして一酸化炭素などが生じます。また、二酸化炭素と水素で一酸化炭素と水のできる副反応も起こります。

こちらの図に、Aoyamaらの実験結果を示しました。横軸は温度、縦軸は一酸化炭素の吸着量を表しています。このグラフを見ると白金電極よりもルテニウム電極の方が副反応の抑制になっていることが分かります。

これらの結果より、白金だけを含まない電極を用いるよりもルテニウムを混合した白金電極を用いた方が良いことが分かります。また、その他の金属との組み合わせにより、固体高分子型燃料電池の一酸化炭素に対する耐性を高められる可能性があることが分かります。

固体酸化物型燃料電池 (SOFC)



作動温度: 650 ~ 1000

- 長所 -
 - H₂だけでなくCOも燃料として使用できる
 - 高温で作動するため電極での反応が速い
 - 燃料をSOFC内部で改質することができる
- 短所 -
 - 主材料がセラミックスであるため破損しやすい
 - 高温で作動するため、材料の選択幅が狭い
 - 起動・停止に長時間を要する

現在の開発状況

主に定置用として開発が進められており、分散型電源や、発電用電源として期待されている。

固体酸化物型燃料電池です。

質にセラミックスなどを用いる固体酸化物型燃料電池では空気中の酸素が酸素イオンとなり電解質を透過し、アノードで燃料である水素、一酸化炭素と反応し二酸化炭素になります。このとき電子を放出するので電気を取り出せます。

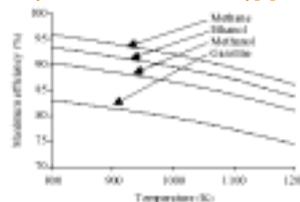
的な作動温度は・・・であり、長所として・・・などがあり、逆に短所は・・・などがある。

これらの特徴から現在主に定置用としての開発がされており、分散型電源として発電用電源として期待されています。

燃料電池を自然循環系に

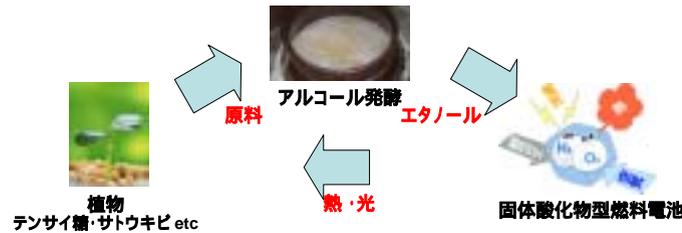
(S. L. Douvartzides et al)[9]

固体酸化物型燃料電池を対象として研究



各燃料の最大エネルギー変換効率

- エタノール
1. メタノールや、ガソリンに比べ毒性が少ない
 2. 比較的成本が安い
 3. アルコール発酵などで取り出すことができる



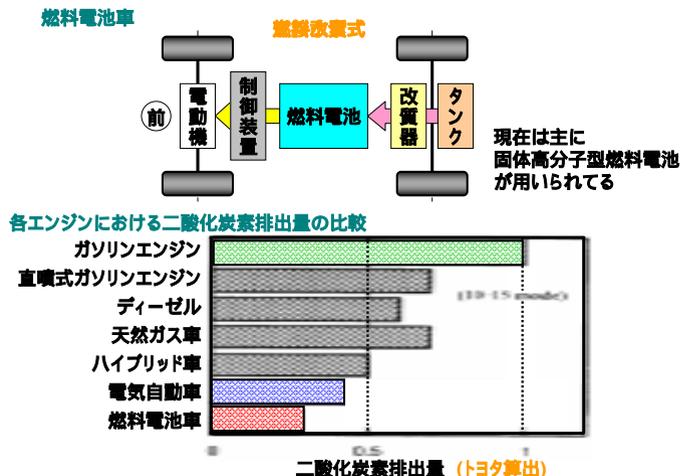
ドーバルツァイデスらは固体酸化物型燃料電池を対象としてここにあげるような研究をしました。このグラフはそれぞれの燃料における最大エネルギー変換効率を示して、横軸は温度で、縦軸は効率です。

これから分かるように効率の良さはメタン、エタノール、メタノール、ガソリンのようにしています。

ところで、エタノールはメタノールやガソリンに比べ毒性が少ないことや、比較的成本が安いなどの特徴があり、またアルコール発酵などで再生可能なエネルギー媒体で使えます。

それらの点をふまえると近い将来固体酸化物型燃料電池で発生した熱でテンサイ・サトウキビなどの植物を育て、それらの植物からアルコール発酵などによりエタノールを取り出し、それを利用して燃料電池を動かすような自然循環系を作り上げることがかもしれないと彼らは考えています。

開発状況（その1）：燃料電池車



では具体的に燃料電池が用いられているものの開発状況を説明します。

は、燃料電池車について説明します。

電池車の基本的な構成はこうになっており、直接水素方式のものと、燃料改質
用いる燃料改質方式の2種類あります。

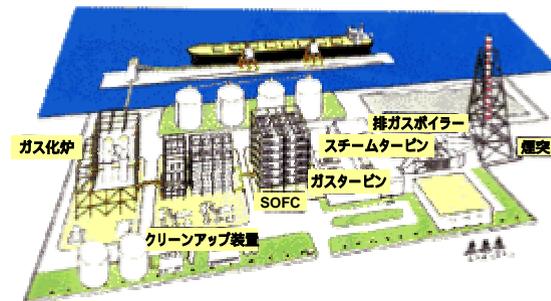
電池としては現在主に固体高分子型燃料電池が扱われています。

にはトヨタによる各エンジンにおける二酸化炭素排出量の比較図を示してあります。
は製造時からの排出量も含まれており、ガソリン車の排出量を1として表記してあり

自動車の二酸化炭素排出量はガソリン車と比較すると0.4倍に、燃料電池車では
倍もの排出量になると予想されています。

開発状況（その2）：定置用電源（その1）

定置用には主に固体酸化物型燃料電池を使った電源



300MW級事業用発電プラント構想図

現状ではより効率の良いシステムを作り上げている段階

次に定置用電源について説明します。

現在定置用としては主に固体酸化物型燃料電池を使った電源が開発されています。

こちらの図は300MW級事業用発電プラントの構想図です。

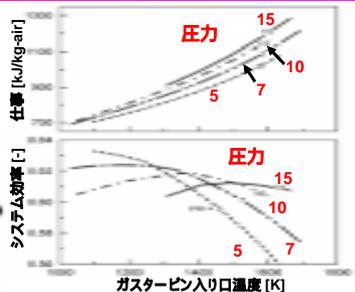
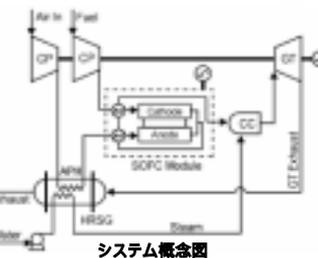
現状ではより効率の良いシステムを作り上げている段階です。

開発状況（その2）：定置用電源（その2）

(P.Kuchonthara et al) [14]

排ガスを利用するコジェネシステム

より効率の良い運転法



圧力上昇に伴い
仕事は上昇
システム効率 **低温では低圧
高温では高圧** で大きい

1. 高出力を必要とするなら加圧
2. 高効率を求めるとなら温度を下げ減圧

必要に応じた最も適切な操作法がある

に定置用電源に関するクチョンサラらの研究を示します。

は固体酸化物型燃料電池から出てきた排ガスを利用するコジェネシステムについて効率の良い運転法はないかということについて研究をしています。

システム概念図はこちらになります。

の図は圧力を変化させた時の仕事・効率の変動を記しています。

にガスタービン入り口温度、縦軸にそれぞれ仕事、システム効率です。

から分かるように圧力上昇に伴い仕事は上昇しますが、システム効率は低温では低温では高圧で大きくなるのが分かります。そのため、高出力を必要とするなら加圧すべきであり、高効率を求めるとなら減圧するべきであることが分かりました。

必要に応じた最も適切な操作法があると彼らは言っています。

結言

固体型の燃料電池を対象として

- 固体高分子型燃料電池 その問題点と解決策
COに対する耐性
- 固体酸化物型燃料電池 新活用法の考案
自然循環系の構築
- 現在の開発状況
燃料電池車 ・ 定置用電源

今回のレビューでは固体型の燃料電池に対して、固体高分子型燃料電池ではその問題点と解決策について、固体酸化物型燃料電池では新たな活用法の考案について論文を紹介しました。また、燃料電池車や定置用電源について現在の開発状況をしました。

最後に



燃料電池開発にはまだまだ課題が残されている。

- 電池本体、システム全体の低コスト化
- 電池本体の軽量化・小型化・高出力密度化 etc



- 低価格新材料の開発
- 高密度水素貯蔵技術の開発
- 運転制御方法の確立

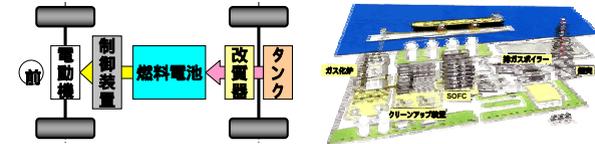
が解決するための鍵

としては、資源の乏しい日本にとって化石燃料依存社会からの脱出は最大の目標、燃料電池の開発は一層促進する必要があります。

燃料電池開発にはここではとても紹介しきれない程まだまだ課題がのこされて商用化するためには電池本体及び、システム全体の越コスト低減化が最重要課題あり、電池本体の軽量化、小型化、高出力密度化が必須条件である。

ためには・・・などが解決するための鍵となるであろうと思われます。

未来へ向けて



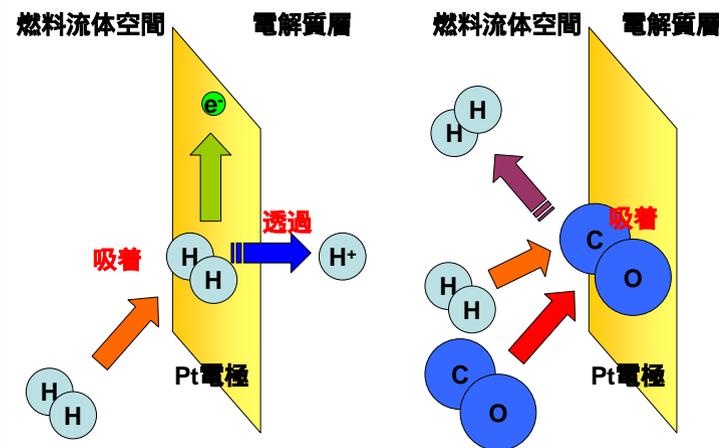
	自動車用電源	定置用電源
現状	PEFCが主流	SOFCが主流
近未来	PEFCだけでなくSOFC	SOFCだけでなくPEFC
理由	効率がよい 高い燃料適応性	低温、安全性が高い 起動時間が短い
課題点	1. より遮温性の高い保護壁の開発 2. 高効率熱交換器の開発	1. 新たな固体高分子膜の開発 2. 燃料改質方法の確立

最後に自分の主張なのですが、先ほど取り上げた燃料電池車において現状では固体高分子型燃料電池がこの燃料電池車の主流であるが、将来的にはより効率が良く、高い燃料適応性を持っている固体酸化物型燃料電池を用いた燃料電池車の開発もであると思われます。そのためには、より遮温性の高い保護壁の開発や高効率熱交換器の開発を進めなければなりません。

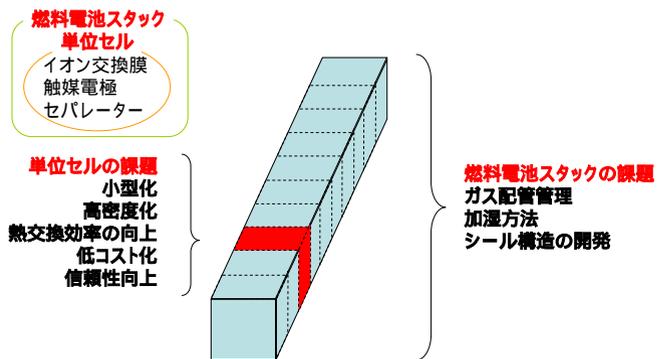
一方定置用として、固体高分子型燃料電池は低温でより安全性が高く起動時間も短く、これを考慮すると、普段は使用しない緊急用電源などに有用であるので、そのような電システムの開発にも着手するべきではないだろうかとも思います。そのためには、新たな固体高分子膜の開発や、燃料改質方法の確立に取り組むべきであると思います。

おしまい

白金電極の触媒性



開発状況（その1）：燃料電池車（その2）



燃料電池車に搭載される燃料電池はイオン交換膜、触媒電極、セパレーターなどからなる単位セルを積層化した燃料電池スタックで構成されており、性能向上のため、単位セルに対しては小型化、高密度化、熱交換効率の向上、低コスト化、信頼性の向上などが求められています。

燃料電池スタックに関してはガスの配管管理や、加湿方法、シール構造の開発などが求められています。

CO対策(その1)

解決策その1 単純に燃料に純水素を用いればよい

問題点

1. H₂の分離方法
2. H₂の貯蔵方法

貯蔵方法

1. 圧縮水素方式
2. 液体水素方式
3. 水素吸蔵合金方式

- 水素を5kg貯蔵した場合の容積・重量 -

(みずほ産業調査参照) [4]

	圧縮水素	液体水素	水素吸蔵合金
条件	35MPa	常圧, 20K	3wt%(貯蔵密度)
総容積(L)	273	96	96
総重量(kg)	118	- 十分断熱された容器が開発されていない	202
技術課題	高压化 70MPa	蒸発損失の低減 2%/日	貯蔵密度・速度の向上

解決策の一つ目としては、単純に燃料に純水素を用いればよいわけです。

しかし、それにも問題点があります。

まずは水素の分離方法、次に水素の貯蔵方法です。

特にその貯蔵方法に技術的な課題があります。

水素の貯蔵の仕方として主に・・・の3種類があります。

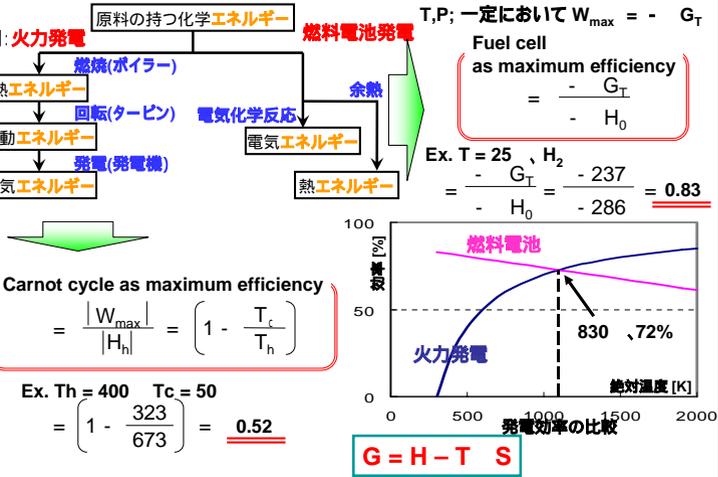
以下に水素5kgを貯蔵した場合の容積と重量を示します。圧縮水素は35MPaの下で容積273L、総重量118kgで、液体水素は常圧20Kのもとで96L、総重量は十分断熱のある容器が開発されていないためここではあげられません。水素吸蔵合金は貯蔵密度が3wt%の時総容積96L、総重量202kgです。

今後の技術課題として、どの方式をとるにしても、さらなる高压化、蒸発損失の低減、貯蔵密度・速度の向上が求められています。

解決策の2つ目としては、一酸化炭素に対する耐性の弱い電極の耐性を強めてやるとです。

これについての研究を次のOHPで紹介いたします。

発電効率の比較



では従来の発電システムと燃料電池発電システムとの効率を比較してみましょう。

従来の発電システム、例えば火力発電では、原料燃焼させ熱エネルギーに変換し、蒸気が発生させタービンを回すことで運動エネルギーを取り出し、発電機によって電気エネルギーに変換します。しかし熱エネルギーから運動エネルギーへの変換時にカーンサイクル制約を受けるため変換効率が極端に低下するのです。

効率はこのようになります。

燃料電池では、燃料の持つ化学エネルギーを直接電気エネルギーに変換するのでエネルギー損失が少なく、またそれに伴って発生する熱エネルギーを利用して発電できます。

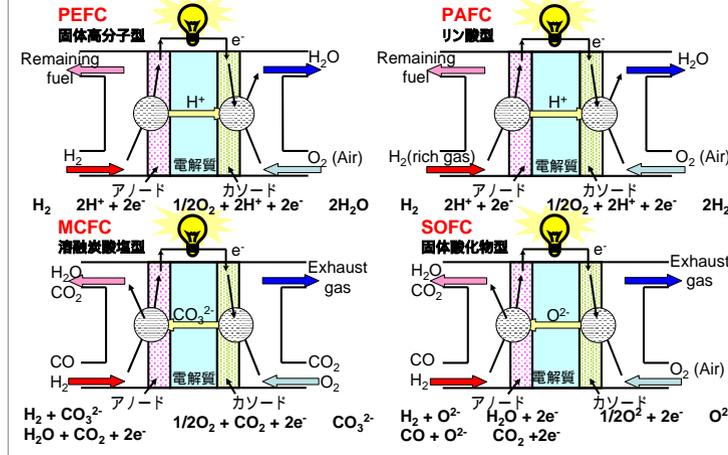
効率は標準状態における原料の反応エンタルピー変化に対する、電池作動温度におけるギブス自由エネルギー変化の割合で定義できます。

いずれの場合の変換効率の比較として、火力発電では高温側温度400 K、低温側温度50 Kの場合どう見積もっても52%程度なのですが、燃料電池の場合25℃では83%の効率があることが分かります。

電池

燃料電池の種類

燃料電池は使用される電解質によって分類することができます



次に燃料電池の種類について説明します。

燃料電池は電解質の種類によって大きく4種類に分けることができます。

電解質に固体高分子膜を用いた固体高分子型燃料電池PEFCでは燃料である水素がアノードで電子を放出しながらプロトンとなり、電解質を透過しカソードで空気中の酸素と反応して水となることで電気を取り出します。作動温度は70 ~ 100℃と、比較的低温です。

電解質にリン酸水溶液を用いた、リン酸型燃料電池PAFCではPEFC同様、燃料として入ってきた水素がアノードで電子を放出しながらプロトンとなり、電解質を透過し、カソードで空気中の酸素と反応して水となることで電気を取り出します。180℃から200℃程度で作動します。

電解質に熔融炭酸塩を用いた熔融炭酸塩型燃料電池MCFCでは空気中の酸素が酸化炭素がカソードで炭酸イオンとなり電解質を透過し、アノードで燃料である水素が炭酸イオンと反応することによって水と二酸化炭素になります。このとき電子を放出するので電気をとりだせます。600℃から700℃程度の高温で作動します。

電解質にセラミックスなどの固体酸化物を用いる固体酸化物型燃料電池SOFCでは空気中の酸素がカソードで酸素イオンとなり電解質を透過し、アノードで燃料である水素が酸化炭素と反応して水と二酸化炭素になります。このとき電子を放出するので電気を取り出せます。作動温度は650℃から1000℃という非常に高温です。

